

Tartu Ülikool

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika Instituut

Agnes Vask

**Aatomkihtsadestatud alumiiniumtitaanoksiid-kilede elektrilised
omadused**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: doktorant Tõnis Arroval

professor Jaan Aarik

Tartu 2015

Sisukord

| | |
|---|----|
| 1. Sissejuhatus | 3 |
| 2. Kasutatud meetodid | 9 |
| 2.1 Simulatsiooniprogramm | 9 |
| 2.2 ALD | 10 |
| 2.3 Plasmataõtlus | 12 |
| 2.4 Elektronikiiraurustamine | 12 |
| 2.5 Hapnikus lõõmutamine | 13 |
| 2.6 Röntgenfluorestsents | 14 |
| 2.7 Libiseva kiire röntgendifraktsioon | 14 |
| 2.8 Elektrilised mõõtmised | 14 |
| 3. Tulemused ja arutelu | 17 |
| 3.1 Elektriliste mõõtmiste mudelarvutused | 17 |
| 3.2 Kilede koostis ja struktuur | 22 |
| 3.3 Mõõdetud struktuuride elektrilised omadused | 23 |
| 4. Kokkuvõte | 28 |
| Summary | 29 |
| 5. Kasutatud kirjandus | 30 |
| Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks | 33 |

1. Sissejuhatus

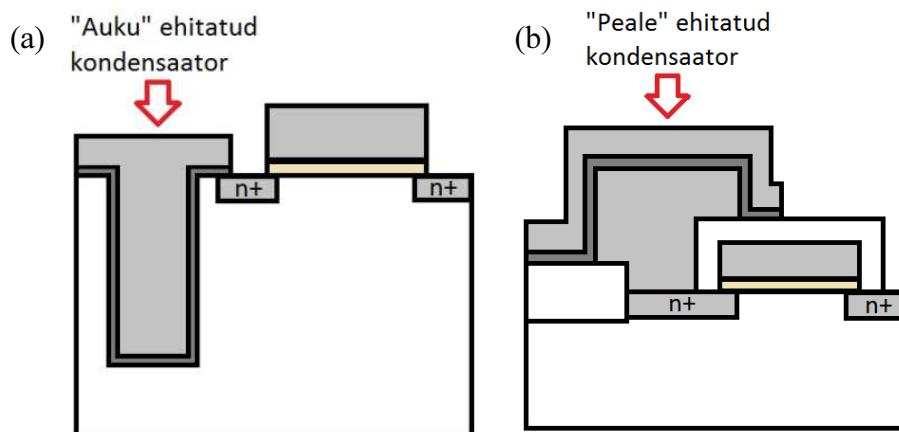
Arvuti muutmälu koosneb dünaamilisest - ja staatilisest muutmälust (vastavalt *Dynamic Random Access Memory* – DRAM ja *Static Random Access Memory* – SRAM). Muutmälul on püsimaluga võrreldes palju lühemad kirjutamis- ja lugemisajad, seepärast hoitakse seal arvuti protsessori poolt parajasti kasutatavaid andmeid (nt programmi töös hoidmiseks vajalik info). Dünaamiline muutmälu koosneb enamasti ühest transistorist ja kondensaatorist [1, 2], kuid staatilise muutmälu ehitus on tihti keerulisem [2]. Muutmälu nimetus tuleneb sellest, et kondensaatorites ja transistorites säilitatud informatsioon kaob voolu kadumisel peaaegu koheselt [2]. Arvutid värskendavad DRAM-is kasutatavat infot iga mõnekümne millisekundi tagant. SRAM-is kasutatavad transistorid küll säilitavad voolu kadudes mingi aja jooksul oma oleku, kuid ka nendes säilinud info pole piisavalt püsiv, nii et ka neid liigitatakse muutmälude hulka. SRAM-i kasutatakse arvutite vahemälu (*cache*), kuna see on kiirem, DRAM-i aga põhimälu, kuna see on odavam ja võtab vähem ruumi. DRAM-i omadusi piisavalt parandades, oleks võimalik seda ka püsimaludes kasutada. Käesolevas bakalaureusetöös keskendutakse DRAM-i ehituses kasutatava kondensaatori parendamisele.

DRAM-is säilitatava info tihedus on läbi aja kasvanud eksponentsiaalselt, ehk selle arengut kirjeldab hästi Moore-i seadus [1]. Selline areng on põhinenud arvutites kasutatavate kondensaatorite ja transistoride füüsiliste mõõtmete järjepideval vähendamisel. Tänapäevased süsteemid suudavad DRAM-is sisalduvat informatsiooni lugeda, kui DRAM-is kasutatav kondensaator on vähemalt paarikümne femtofaradi suuruse mahtuvusega [3]. Seda mahtuvust on kondensaatorite mõõtmete vähenemisel järjest keerulisem saavutada [4]. Plaatkondensaatori mahtuvus on leitav järgmise valemiga:

$$C = \frac{k \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d} \quad (1),$$

kus C on kondensaatori mahtuvus, k dielektriku suhteline dielektriline läbitavus, ϵ_0 elektriline konstant, S elektroodi pindala ja d dielektrikukihi paksus. Valemist 1 järeldub, et kondensaatori mahtuvuse suurendamiseks on võimalik suurendada dielektriku suhtelist dielektrilist läbitavust ja elektroodi pindala või vähendada dielektriku paksust. Kondensaatori dielektriku õhenedes teatud paksusteni suurenevad järsult neid läbivad tunnelvoolud ja seetõttu kondensaatori mahtuvus halveneb. Samuti on kondensaatori pindala otseselt seotud mahtuvusega. Selleks, et suurendada kondensaatori mahtuvust ilma, et suureneks tema poolt hõivatud pindala integraalskeemis, suurendatakse kondensaatori pindala nii, et ehitatakse kondensaator „auku“

või „kuhja“ (inglise keeles vastavalt *trench* ja *stack*). Joonisel 1 on võimalik näha *stack*- ja *trench*-ehitusega kondensaatoritega DRAM mäluraku skeeme [1].



Joonis 1. (a) Trench-tüüpi ja (b) stack-tüüpi kondensaatori ehitus.

Selleks, et kondensaatori pindala vähendamisel säiliks kondensaatori mahtuvus ja tunnelvoolude mõju ei kerkiks esile, võib kondensaatorites kasutada suurema dielektrilise läbitavusega materjale. Sedaviisi saaks kondensaatori dielektrilise kihi teha paksema seejuures mahtuvust vähendamata. Rahvusvaheline pooljuhtide tehnoloogia teekaart (ITRS – *International Technology Roadmap for Semiconductors*) näeb aastaks 2016 ette, et DRAM-ides kasutatavate kondensaatorite ekvivalentse oksiidikihi paksus (EOT – *equivalent oxide thickness*) peab olema väiksem kui 0,5 nm ja lekkevoolud ei tohi ületada 10^{-7} A/cm² [3, 5, 6, 7] (tabel 1).

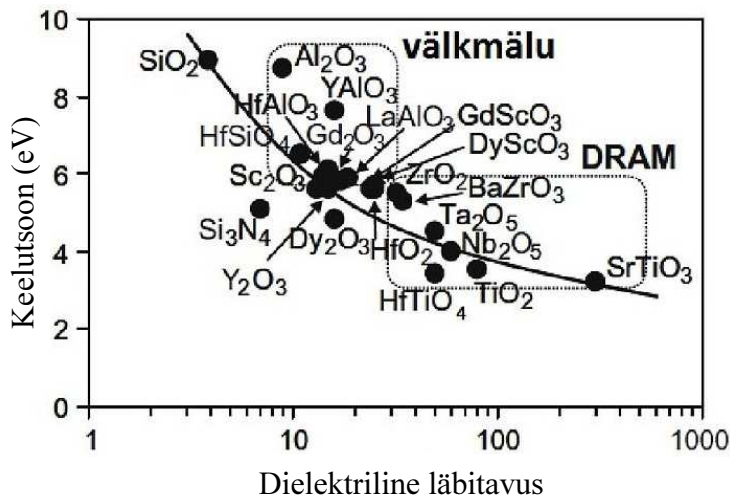
Tabel 1. Olulisemate ITRS-is kirjeldatud parameetrite väärtused. [7]

| | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| DRAM ½ rajalaius (nm) | 25 | 22 | 20 | 18 | 16 | 14 |
| Mahtuvus (fF) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| EOT (nm) | 0,5 | 0,5 | 0,45 | 0,4 | 0,35 | 0,3 |
| k | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 65 |
| füüsiline paksus (nm) | 7,69 | 7,69 | 6,92 | 6,15 | 5,38 | 5 |
| Lekkevoolude tihedus (nA/cm ²) | 145,7 | 113,3 | 107,9 | 121,4 | 138,7 | 161,9 |
| Löömutustemperatuur (°C) | <650 | <650 | <650 | <650 | <650 | <650 |

Siin EOT väljendab SiO₂-dielektriku teoreetilist paksust, mis annaks samasuguse mahtuvuse, kui on saadud tegelikult kasutatud dielektrikuga. EOT arvutamiseks kasutatav valem on järgmine:

$$EOT = \frac{k_{SiO_2}}{k_k} \cdot d_k = \frac{3,9}{k_k} \cdot d_k \quad (2),$$

kus $k_{\text{SiO}_2} = 3,9$, k_k on suure dielektrilise läbitavusega materjali k ja d_k on suure k -ga materjali paksus. [8] Suureks nimetatakse tavaliselt k -väärtust, mis on suurem kui 10 [9].



Joonis 2. Erinevate dielektrikmaterjalide keelutsooni laius ja dielektriline läbitavus [6].

Järgmise põlvkonna DRAM-ides kasutatavate kondensaatorite dielektrik peab olema väga suure k -ga, aga samas madalate lekkevoolude tagamiseks ka piisavalt hea isolaator ehk küllalt suure keelutsooni laiusega [2]. Sellistele tingimustele vastava materjali leidmine on aga keeruline, sest tavaliselt antud omaduste puhul välistab üks teise, nagu on võimalik näha jooniselt 2.

Ajalooliselt on DRAM kondensaatorites kasutatud dielektrikuna ränioksiidi. Et valmistada ränioksiidist dielektrikuga kondensaatorit, millel oleks tänapäeva DRAM-ide jaoks nõutav mahtuvus, tuleks veelgi enam suurendada kondensaatori pindala või vähendada dielektriku paksust. Mõõtmete suurendamine on aga tänapäeva tehnoloogia arengus vastuvõetamatu ning edasine dielektrikkihi paksuse vähendamine toob ränioksiidi puhul kaasa liigsuured lekkevoolud. Seepärast on tänapäeva elektroonikas võetud kasutusele HfO_2 , ZrO_2 ja Ta_2O_5 , mille dielektriline läbitavus jääb vahemikku 20-40. Selliste materjalide kasutamine järgmiste põlvkondade mäludes on aga suhteliselt piiratud, kuna nende k ületab SiO_2 oma ainult 5-10 kordselt.

Aatomkihtsadestamine (ALD – *Atomic Layer Deposition*) on hetkel eelistatuim dielektriku kihtide valmistamise meetod. ALD on keemiline kilesadestuse meetod, mis baseerub iseküllastuvatel pinnareaktsioonidel. Seega on ALD väga sobilik meetod eespool kirjeldatud 3D-kondensaatorstruktuuride kihtide valmistamiseks.

Järgmise põlvkonna potentsiaalseteks dielektrikuteks arvatakse olevat BaZrO₃ [6], HfTiO₄ [8] ja rutiili faasis TiO₂ [6]. Neil kõigil on piisavalt suur k , et pakkuda huvi DRAM-ide tootjatele. Kuna kolmekomponendiliste oksiidide ALD on veel küllaltki komplitseeritud ja suhtelistelt vähe uuritud, siis eelmainitud materjalidest võib kõige perspektiivikamaks DRAM kondensaatorite dielektrikuks lugeda lähitulevikus titaanoksiidi [3].

Titaandioksiid on väga paljude rakendusvõimalustega materjal. Seda kasutatakse värvainetes, kosmeetikas, päikesekreemides, erinevate gaaside ja ionide sensorites, efektiivsete planaarseste külmkatoodide kattematerjalina, päikesepaneelide struktuuri osana, samuti katalüsaatorina erinevate saasteainete, nagu taimekaitsevahendid, autode heitgaasid jne., lagundamisel [10, 11].

Kristalliline titaandioksiid esineb looduses peamiselt rutiili, anataasi ja brukiidina. Nendest stabiilseima faasiga rutiilil on väga suur dielektriline läbitavus (90-170 [4]). Anataasi faasis TiO₂ dielektriline läbitavus on aga palju väiksem (30-40 [4]), mistõttu peab titaandioksiidist kilede valmistamisel suurt tähelepanu pöörama sellele, et valmistatav kile oleks sobilikus faasis.

Sageli moodustub TiO₂ rutiili faas väga kõrgetel temperatuuridel (üle 650 °C [7]). ITRS-i teekaart näeb aga ette, et DRAM-ide dielektrikute valmistamistemperatuurid ei tohi ületada 500 °C ja lõõmutustemperatuurid 650 °C (tabel 1). Rutiili faasis TiO₂ valmistamistemperatuuri on aga võimalik oluliselt alandada, kui sadestada see materjal rutiili struktuuriga RuO₂ peale [12]. Rutiili struktuuriga RuO₂ võreparameeter on väga lähedane titaandioksiidi rutiili faasi võreparameetritele. Seepärast, kasvatades titaandioksiidi RuO₂ peale, jätkab titaandioksiid epitaksiaalselt selle struktuuri [10]. Sellisel meetodil on võimalik saada rutiili faasis titaanoksiid juba 225 °C juures [12].

TiO₂-st dielektrikuga kondensaatorite lekkevoolude tihedust saab vähendada, kui pärast kilede valmistamist struktuure hapnikus lõõmutada, kasutada pealmise elektroodina plaatinat, ja töödelda alumist (RuO₂) elektroodi enne TiO₂ sadestamist plasmaga [13]. Selliste võtetega on saadud legeerimata TiO₂-ga kondensaatorite EOT-ks 0,41 nm ja lekkevoolude tiheduseks $6,6 \cdot 10^{-8}$ A/cm² pingel 0,8 V [12]. Selliste kondensaatorite dielektriku kihtide geomeetriline paksus on ca 10 nm, mis on aga rohkem, kui ITRS-i järgi järgmise põlvkonna kondensaatoritel tohiks olla (tabel 1).

Nõutava paksusega (7-8 nm) titaandioksiidist dielektrikuga kondensaatoritel on täheldatud DRAM-ide jaoks liiga suuri lekkevoolusid. Need on tingitud küllaltki väiksest keelutsooni laiusest (3,1-3,2 eV [4]) ja titaandioksiidi n-tüüpi juhtivusest. Nimelt on TiO₂-s sageli hapnikku mõnevõrra vähem, kui peaks olema stöhhiomeetrilises materjalis, hapniku vakantsid

suurendavad aga vabade elektronide arvu materjalis [4]. Vabade elektronide arvu suurenemine suurendab omakorda TiO₂ juhtivust. Kui samal ajal asendada osa titaani aatomitest väiksema valentsielektronide arvuga elemendiga, nagu näiteks alumiiniumiga, on võimalik kompenseerida hapnikuvakantside mõju ja saada tunduvalt väiksemate lekkevooludega materjale. Al₂O₃–l on TiO₂-ga võrreldes ka suurem keelutsooni laius (8,8 eV [1]), kuid väiksem dielektriline läbitavus ($k_{Al} = 9$). Kuigi alumiiniumiga legerimine vähendab dielektriku dielektrilist läbitavust ja seeläbi väheneb ka EOT, on katsed näidanud, et see protsess võib vähendada lekkevoolusid 0,8 V juures (0,8 V on ITRS teekaardi järgi 2016. aasta DRAM kondensaatorite tööpinge) kuni 10⁶ korda [4].

ITRS-i teekaardi järgi (tabel 1) on kuni 2020. aastani DRAM-ide dielektriku nõutav k väärtus 60 või enam. Kuna rutiili faasis TiO₂ omab k väärtusi 90-170 [5], siis on TiO₂ legerimisega seotud k alanemine teatud ulatuses lubatud. Seega, legerides titaandioksiidi alumiiniumiga, võiks saada järgmise generatsiooni DRAM-ide kondensaatorite jaoks sobiva dielektriku [5]. Lähtuvalt ALD meetodi tsüklilisest iseloomust ei saa lisandit sisestada pidevalt, vaid seda tuleb teha tsükliliselt. Varasemad tööd on näidanud, et õhukene, DRAM-ide jaoks sobiv Al-ga legeritud TiO₂ omab sobivamaid elektrilisi omadusi juhul, kui kogu dielektriku kasvatamisel lisatakse Al₂O₃ vaid 1-2 ALD tsükli jooksul [14]. Sellise legerimise tulemusel võib aga lisandi jaotus kiles piki pinnanormaali olla väga ebaühtlane. Seetõttu uuritakse käesolevas töös dielektrikkihis lisandi jaotuse ja paiknemise mõju kondensaatori elektrilistele omadustele ning uuritakse ka protsessi, kus Al₂O₃ sadestumist pidurdab pinna eelnev töötlus TiCl₄-ga [15].

Kondensaatori mahtuvust vähendab enamasti kontakti ja dielektriku vahele moodustunud siirdekiht. Siirdekiht võib tekkida suure defektide või suure soovimatute lisandite kontsentratsiooni tõttu kahe erineva materjali piirpinnal. Samuti võib seda põhjustada kondensaatori elektroodmaterjali, kas siis RuO₂ või Pt, segunemine dielektrikuga. Neid kihte on igal kondensaatoril kaks, mõlema elektroodmaterjali piirpind dielektrikuga. Sellise kihi elektrilised omadused on raskesti simuleeritavad ja mõõdetavad ning seetõttu pole need ka täpselt teada. Teada on, et teoreetiliste arvutustega võrreldes näitavad eksperimentaalsed mõõtmised tihti mitmeid suurusjärke väiksemaid siirdekihi mahtuvusi. Need siirdekihi mahtuvused on ühendatud kondensaatori põhimahtuvusega jadamisi ning seetõttu võib vooluahela kogumahtuvuse arvutada valemist:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n} \quad (3),$$

kus C on vooluahela kogumahtuvus, C_n kondensaatorite ahela viimane liige. Järelikult, mida rohkem järjestikuseid kihte kondensaatori mahtuvusse oma sõltumatu panuse annavad ja mida paksemad need kihid on, seda väiksem on kogu kondensaatori mahtuvus [16]. Soovimatutest lisanditest tingitud siirdekihi paksust on võimalik vähendada plasmatöötusega [17].

Käesolevas bakalaureusetöös soovitakse leida sobivaim ALD retseptuur titaandioksiidi legerimiseks alumiiniumiga nii, et säiliks TiO_2 suur dielektriline läbitavus ja samas väheneksid lekkevoolud. Soovitakse teada, kas ja kui palju mõjutab dielektrilist konstanti ja lekkevoolusid see, kuidas jaotub alumiinium dielektriku kihis, kas see on kontsentreeritud ühe või teise elektroodi lähedusse, dielektriku keskele või on jaotunud võimalikult ühtlaselt pinnanormaali suunas. Varieeritakse ka alumiiniumi kontsentratsiooni kiles. Kuna võimalikke alumiiniumi kontsentratsioonide ja paigutuste kombinatsioone on väga palju, leitakse enne praktiliste tööde alustamist simulatsiooniprogrammiga reaalseks katsetusteks perspektiivikamad. Määratakse kasvatatud kilede olulised füüsikalised omadused ja saadud tulemusi võrreldakse vastavate simulatsioonide tulemustega.

2. Kasutatud meetodid

2.1 Simulatsiooniprogramm

Käesolevas töös rakendatud simulatsiooniprogrammi kirjutas TÜ Füüsika Instituudi gaaslahenduslabori vanemteadur Indrek Jõgi. Programm on kirjutatud programmeerimiskeeles Python ning võimaldab simuleerida lekkevoolusid mitmekihilistes oksiidstruktuurides. Programmis saab muuta kihtide arvu, iga kihi dielektrilist läbitavust, keelutsooni laiust ja potentsiaalibarjääri elektroodi ja dielektriku piirpinnal (dielektriku juhtivustsooni põhja energieetilist kaugust elektroodi Fermi nivooost, inglise keeles *conduction band offset*). Programm arvutab etteantud pinge jaoks elektriväljad erinevates kihtides, potentsiaali muutuse läbi kogu oksiidikihi ja seejärel oksiidstruktuuri ekvivalentse oksiidi paksuse (EOT), efektiivse dielektrilise läbitavuse ning lekkevoolude tihedused. Konkreetsetes töös kasutati oksiididena TiO_2 , Al_2O_3 ja nende segusid. Oma bakalaureusetöö käigus modifitseeris käesoleva töö autor programmi poolt kuvatavate graafikute kujundust selle töö jaoks sobivamaks. Muudeti elektriliste karakteristikute varieerimist nii, et programm teeks ühe operatsiooniga mitu simulatsiooni korraga ning kirjutaks etteantud pingel arvutatud lekkevoolutiheduste väärtused eraldi faili.

Programm võttis lekkevoolude arvutamisel arvesse Richardson-Schottky efekti ja laengukandjate tunnelleerumist. Richardson-Schottky efekt arvestab elektronidega, millel on dielektriku potentsiaalibarjäärist suurem energia. Temperatuuridel, mis on kõrgemad kui 0 K, leidub alati selliseid elektrone ja nende arv suureneb temperatuuri tõstmisel. Potentsiaalibarjääri kõrgust mõjutab elektriväli (joonis 3a). Potentsiaalibarjääri ületavate laengukandjate mõju lekkevooludele saab arvutada järgmise valemiga:

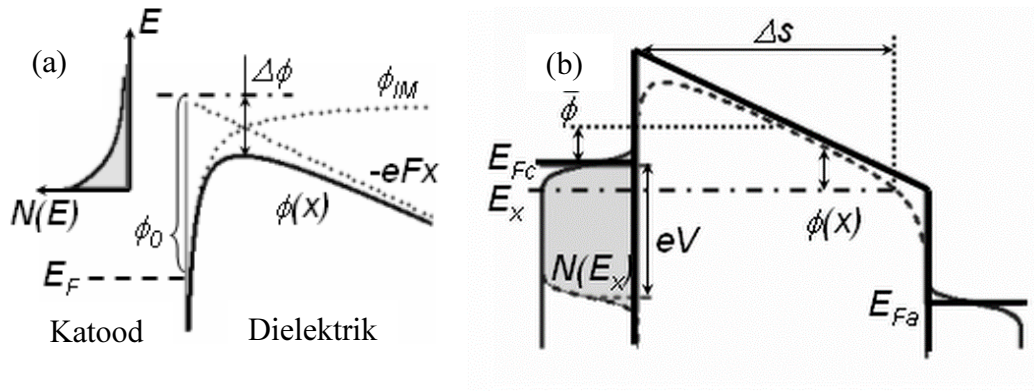
$$J = A \cdot T^2 \cdot \exp[-(\varphi_0 - \beta_{RS} \cdot E^{\frac{1}{2}})/k \cdot T] \quad (4) \quad [18, 19].$$

Selles valemis on $A = 4 \cdot \pi \cdot m_{eff} \cdot m_0 \cdot k^2/h^3$, $\beta_{RS} = \sqrt{\frac{e^3}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}}$, φ_0 on elektroodi potentsiaalibarjääri kõrgus elektrivälja puudumisel ja ϵ dünaamiline dielektriline konstant madalatel sagedustel (alla 1 MHz).

Programmis simuleeriti tunneleefekti järgmise valemiga:

$$J = \frac{e}{2\pi h} \frac{1}{\Delta s^2} \left\{ \bar{\varphi} \exp \left[-\frac{4\pi\sqrt{2m}}{h} \Delta s \bar{\varphi}^{\frac{1}{2}} \right] - (\bar{\varphi} + eV) \exp \left[-\frac{4\pi\sqrt{2m}}{h} \Delta s (\bar{\varphi} + eV)^{1/2} \right] \right\} \quad (5) \quad [18, 19].$$

Δs on Fermi tasemel oleva energiaerilise barjääri paksus (joonis 3b), $\bar{\phi}$ on keskmine Fermi tasemest kõrgemal oleva barjääri kõrgus (joonis 3b), V on rakendatud pinge, e on elementaarlaeng, m on elektroni efektiivne mass, h on Plancki konstant. Nii Δs kui ka $\bar{\phi}$ sõltuvad rakendatud pingest [18, 19].



Joonis 3. Richardson-Schottky efekt (a), kus ϕ_0 on potentsiaalibarjääri laius ilma kontaktile rakendatava pingeta E ja $\Delta\phi$ on potentsiaalibarjääri laiuse vähenemine pinge mõjul. Tunneleffekt (b), kus varjutatud ala ($N[E_x]$) tähistab laengukandjate allikat, mis sõltub rakendatavast pingest V , e on elementaarlaeng, Δs on Fermi tasemel oleva katoodi barjääri paksus, $\bar{\phi}$ on keskmine Fermi tasemest kõrgemal oleva katoodi barjääri kõrgus [20].

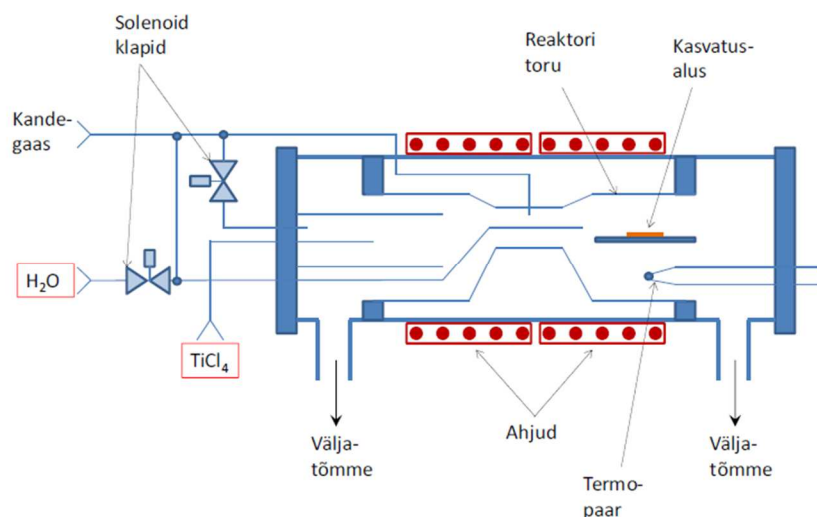
Selleks, et programm suudaks arvutada lekkevoolude ja EOT väärtusi oleks vaja teada programmi poolt kasutatavaid materjalide parameetreid. Neist kõiki ei olnud võimalik aga piisalt usaldusväärselt määrata. Seetõttu täpsete elektriliste omaduste arvutamine ei olnudki programmi eesmärk. Eesmärk oli võrrelda seda, kuidas muutuvad lekkevoolud ja EOT-d, kui muuta dielektriku paksust, alumiiniumi kontsentratsiooni titaandioksiidis ja alumiiniumoksiidi kihi või alumiiniumiga legeritud TiO_2 kihi paiknemist dielektrikus, st sooviti näidata, milline dielektriku konstruktsioon võiks omada teooriast lähtuvalt parimaid elektrilisi omadusi. Vaatluse alt jäid välja ka oksiidide defektidest tingitud lekkevoolud, kuna nende arvutamiseks polnud samuti piisavalt täpseid andmeid.

2.2 ALD

Tänapäeva DRAM kondensaatorite 3D struktuuri tõttu on ALD kõige sobilikum meetod nende valmistamiseks, kuna see võimaldab saada ühtlase paksusega väga õhukesi tahkisekilesid 3D struktuuridele [2]. Teiseks on ALD üks paremaid meetodeid, millega kontrollida alumiiniumi kontsentratsiooni ja paigutust titaandioksiidis. Samuti on nii TiO_2 kui ka Al_2O_3 sadestamine ALD-ga põhjalikult läbi uuritud. ALD on keemiline meetod, mis põhineb järjestikustel pinnareaktsioonidel. Lihtsaimatel juhtudel sünteesitakse kile kahest lähteainest. Meetodi

rakendamisel lastakse reaktsioonikambrisse kõigepealt (gaasilisel kujul) üks lähteainetest. See reageerib kambri seinte ja kambris olevate objektide pinnaga. Objektide temperatuur ja lähteained valitakse nii, et reaktsioon peatub iseenesest, kui pinnale on tekkinud teatud paksusega kiht uut materjali, mis üldjuhul võib erineda nii kasutatud lähteaine kui ka kile koostisest. Lähteainet doseeritakse tavaliselt rohkem, kui on vaja selle pinnakihi tekkeks. Edasi tühjendatakse kamber liigsest lähteainest. Selleks puhutakse kamber inertse puhastusgaasiga läbi ja seejärel juhitakse kambrisse teine lähteaine, mis reageerib pinnakihi ja moodustab seejuures teatud koguse soovitud kilematerjali ja muudab pinna võimeliseks reageerima esimese lähteainega. Tsükli lõpetuseks puhastatakse kamber jälle üleliigsest lähteainest ja gaasilistest reaktsiooniproduktidest. Sellega taastub esialgne olukord ja tsüklit võib korrata. Puhastusfaas hoiab ära lähteainete segunemise ja sellega kaasnevad reaktsioonid. ALD lähteained peavad olema kergesti aurustuvad, keemiliselt aktiivsed, kuid termiliselt stabiilsed ja võimelised moodustama nii kasvava kile kui ka aluse pinnaga kindlalt seotud vaheprodukte. Varieerides lähteaineid, puhastusgaase ja aluse temperatuuri, on võimalik kasvatada väga erinevaid kilesid [21]. ALD tsükliline iseloom võimaldab väga täpselt kontrollida kasvatatava kile paksust. Kuna lähteainete osarõhud, doseerimise aeg ja aluse temperatuur mõjutavad kile paksuse juurdekasvu ühes tsüklis suhteliselt vähe, saab selle meetodiga sadestada ühtlase paksusega kilesid ka suurtel ja keerulise kujuga pindadel. ALD miinuseks võib lugeda suhteliselt väikest kasvukiirust [1].

Joonisel 4 on näidatud käesolevas töös kasutatud ALD reaktori põhimõtteskeem.



Joonis 4. Antud töös kasutatud ALD reaktori skeem [22].

Kõik selles töös uuritud kiled kasvatati temperatuuril 350 °C RuO₂ (15nm)/TiN (10nm)/SiO₂/Si alustele, mis olid valmistatud Belgia uurimiskeskuses IMEC.

ALD protsessis olid titaani ja alumiiniumi lähteaineteks vastavalt titaankloriid (TiCl₄) ja trimetüülalumiinium (Al(CH₃)₃ ehk TMA). Hapniku lähteainena kasutati veeauru. Titaanoksiidi sadestamiseks kasutati kemikaalide kambrisse juhtimisel skeemi TiCl₄/N₂/H₂O/N₂, kus vastavad tsükliajad on 2s/2s/2s/5s, alumiiniumoksiidi sadestamiseks aga skeemi TMA/N₂/H₂O/N₂ või kolmikmeetodil TiCl₄/N₂/TMA/N₂/H₂O/N₂ vastavate tsükliagadega 3s/2s/2s/5s või 2s/2s/3s/2s/2s/5s. Põhjalikumalt on neid ALD protsesse kirjeldatud varasemas töös [15].

Kasvatatud kilede tsüklikskeemid on toodud tabelis 2. Kogu tsükliite arv varieerus tsüklikskeemi spetsiifikast tulenevalt vahemikus 301 – 305 tsükliit ja erinevates protsessides sadestunud kilede paksused vahemikus 17,1 – 28,4 nm. Al/(Al + Ti) atomaarne suhe kiledes jäi vahemikku 0,7% – 7,4%.

Tabel 2. Kasvatatud dielektrikkilede tsüklikskeemid, kus Ti tähistab TiCl₄-H₂O protsessi, Ti·Al tähistab TiCl₄-TMA- H₂O protsessi ja Al protsessi TMA-H₂O. Täisarvulised kordajad A ja C muutuvad ühest neljani ja B ühest viieni.

| $A \cdot \left(\frac{300}{A+1} \cdot \text{Ti} + 1 \cdot \text{Al} \right) + \frac{300}{A+1}$ | $B \cdot \left(\frac{300}{B+1} \cdot \text{Ti} + 1 \cdot \text{Al} \cdot \text{Ti} \right) + \frac{300}{B+1}$ |
|--|--|
| 1· (150·Ti + 1·Al) + 150·Ti | 1·(150·Ti + 1·Ti·Al) + 150·Ti |
| 2·(100·Ti + 1·Al) + 100·Ti | 2·(100·Ti + 1·Ti·Al) + 100·Ti |
| 3·(75·Ti + 1·Al) + 75·Ti | 3·(75·Ti + 1·Ti·Al) + 75·Ti |
| 4·(60·Ti + 1·Al) + 60·Ti | 4·(60·Ti + 1·Ti·Al) + 60·Ti |
| | 5·(50·Ti + 1·Ti·Al) + 50·Ti |
| | |
| 150 · Ti + C · Al + 150 · Ti | C · Al + 300 · Ti |
| 150·Ti + 1·Al + 150·Ti | 1·Al + 300·Ti |
| 150·Ti + 2·Al + 150·Ti | 2·Al + 300·Ti |
| 150·Ti + 3·Al + 150·Ti | 3·Al + 300·Ti |
| 150·Ti + 4·Al + 150·Ti | 4·Al + 300·Ti |

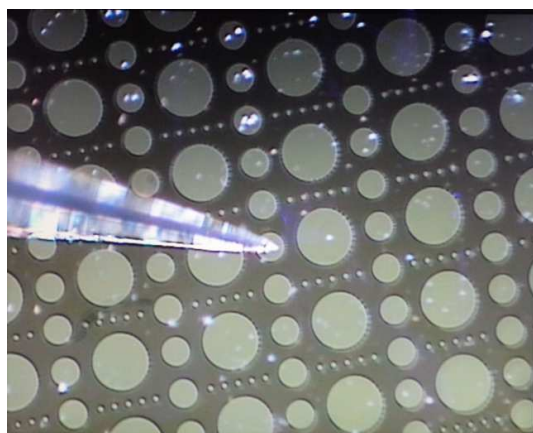
2.3 Plasmatöötlus

Enne, kui alumise elektroodina kasutatava RuO₂-le sadestati alumiiniumiga legeeritud titaandioksiidist õhuke dielektrikukiht, töödeldi selle pinda plasmaga. Plasmatöötles kasutati O₂/Ar gaaside segu. Varasemas töös on näidatud, et plasmatöötlus puhastab kontakti pinda ja suurendab hapniku kontsentratsiooni kontakti pinnal [13]. Protsess aktiveerib pinna enne dielektrikkihi sadestamist ja vähendab defektse siirdekihi paksust. Plasmatöötlus on lubanud vähendada lekkevoolude tihedusi kuni kahe suurusjärgu võrra [10, 13, 17]. Käesolevas töös

toimus plasmatöötlus kahe minuti jooksul toatemperatuuril O_2/Ar segus, milles oli 20% argooni. Töötlusteks kasutati raadiosageduslikku plasmata. Plasmatöötluse optimaalsed parameetrid olid leitud varasemas uurimuses [13].

2.4 Elektronkiiraurustamine

Elektronkiiraurustamine võimaldas sadestada töös uuritud kondensaator-struktuuridele teise elektroodi. Alustele kasvatatud alumiiniumiga legeeritud titaandioksiidi kilele sadestati umbes 50 nm paksune metallikiht. Selleks aurustati elektronkiirega vaakumkambris paiknenud tiiglis olnud elektrodmaterjal. Aurustunud elektrodmaterjal sadestus uuritavale objektile läbi maski, mistõttu saadi objekti pinnale elektrilisteks mõõtmisteks sobiva suurusega elektrodid (joonis 5). Antud töös kasutati elektrodmaterjalina plaatinat, kuna sellest on võrreldes näiteks RuO_2 -ga lihtsam elektroode valmistada. Võrreldes Ni ja Au elektrodidega on Pt elektrodid võimaldanud valmistada paremate elektriliste omadustega kondensaatorstruktuure [13]. Pt elektrodid olid ringikujulised, diameetritega 50, 255 ja 500 μm (joonis 5).



Joonis 5. Elektronkiiraurustamisega valmistatud ringikujulised Pt elektrodid pildistatuna läbi optilise mikroskoobi.

2.5 Struktuuride lõõmutamine hapnikus

Varasemad uuringud on demonstreerinud kogu struktuuri hapnikus järelkuumutamise positiivset mõju titaandioksiidi läbivate lekkevoolude suhtes. Uuringud on näidanud lekkevoolutiheduste vähenemist kuni nelja suurusjärgu võrra [13]. Hapnikus lõõmutamine vähendab dielektrikus olevate defektide hulka, mis võivad lihtsustada elektronide liikumist läbi dielektrikkihi [10].

Käesolevas töös lõõmutati kõiki elektrodidega kondensaatorstruktuure kohapeal konstrueeritud kvartstoruahjus temperatuuril 300 °C 30 minutit. Lõõmutusprotsessi

optimaalsed parameetrid (temperatuur, gaas, aeg) on välja selgitatud varasemas töös [13]. Lõõmutamine toimus hapniku väikese ülerõhu juures, temperatuurini 300 °C jõudsid objektid ca 10 minuti jooksul. Jahtumine lõõmutustemperatuurilt 100 °C-ni toimus ca 10 minuti jooksul. Seega tegu ei olnud kiirlõõmutusega.

2.6 Röntgenfluorestsents

Röntgenfluorestsents-spektromeetria (XRF – *X-Ray Fluorescence spectrometry*) võimaldab mõõta erinevate keemiliste elementide sisaldust kiledes. Uuritavat kile pommitatakse kas röntgen- või gammakiirgusega ja kui aatomile langev energia on piisavalt suur, siis lüüakse aatomi K-orbitaalilt elektron välja. Tekkinud ebastabiilse iooni vakants täidetakse kõrgematelt orbitaalidelt, näiteks L- või M-orbitaalilt, pärit elektroniga ja niimoodi tekib igale keemilisele elemendile omane kindla lainepikkusega kiirgus.

Antud bakalaureuse töös mõõdeti Ti ja Al signaali ja arutati tundmatute objektide massipaksused (tiheduse ja paksuse korrutised), kasutades teadaoleva paksuse, koostise ja tihedusega objekte võrdlus- ehk referentsobjektidena. Nende objektide paksused ja tihedused olid varem määratud röntgenpeegelduse meetodiga. Referentsobjektide ja uuritavate objektide XRF mõõtmiste tulemustest lähtudes arutati Al ja Ti aatomite hulk uuritavate objektide pindalaühiku kohta ja nende aatomsuhted.

Mõõtmisteks kasutati XRF spektromeetrit ZSX 400 Rigaku.

2.7 Libiseva kiire röntgendifraktsioon

Libiseva kiire röntgendifraktsioon (GIXRD – *Glazing Incidence X-Ray Diffraction*) võimaldab uurida sadestunud kile kristallstruktuuri. Röntgendifraktsioon põhineb röntgenkiirguse elastsel hajumisel, kusjuures hajumine (difraktsioon) toimub aatomtasanditelt. GIXRD puhul langevad röntgenkiired tahkisekilele kile pinna suhtes väga väikese nurga all. Kui kiired langevad ainesse kriitilise nurga juures või veidi suurema nurga all, siis toimub aine ja kiirguse vastasmõju vaid väga õhukeses ainekihis ja saadud difraktsioonipilt annabki infot peamiselt vaid selle ainekihi struktuuri kohta [23]. Kuna antud töös on vajalik analüüsida ainult õhukest dielektrikmaterjali RuO₂/TiN/SiO₂/Si aluse peal, ongi vaja kasutada libiseva kiire röntgendifraktsiooni. GIXRD võimaldab mõõteparameetrite optimeerimisel saada võimalikult palju informatsiooni pealmise õhukese kile kohta ja samas vähendada alusmaterjali segavat mõju mõõtmistulemustele.

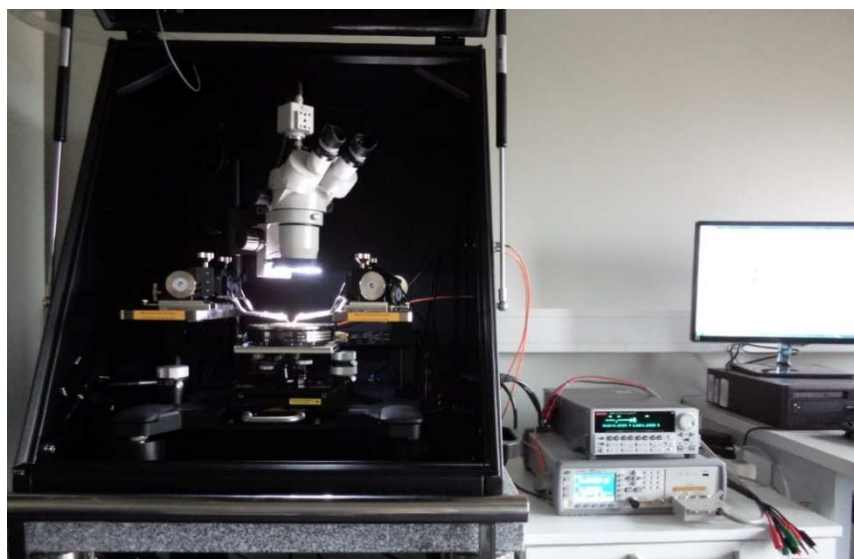
Antud töös on kile struktuurianalüüs oluline määramaks, mil määral mõjutab alumiiniumi lisamine titaandioksiidi kristallstruktuuri. Käesolevas töös oli pealelangeva kiire nurk 0,35°.

Mõõtmisteks kasutati SmartLab Rigaku difraktomeetrit, mis kasutab pöörleva anoodiga röntgnekiiretoru võimsusega 8,1 kW ja Cu K α kiirgust.

2.8 Elektrilised mõõtmised

Sondijaam MPS150 (firmalt CascadeMicrotech) koos oma lisaseadmetega (joonis 6) võimaldab mõõta kondensaatorite mahtuvust ja lekkevoole. MPS150 olulisemad osad on vibratsioonikindel töölaud, neli sondi, välise elektromagnetkiirguse ja valguse eest kaitsev kate, mikroskoop ja kaamera (joonis 6). Sondijaam on varustatud triaksiaalsete mõõtesondide ja mõõtekaablitega ning ka ülejäänud seade on ehitatud selliselt, et see võimaldab mõõta voolutugevusi alates femtoampri (10^{-15} A) piirkonnast. Jaamaga on ühendatud kaks mõõteseadet: Keithley 2636A ja Agilent E4980A, millega on võimalik teostada elektrilisi mõõtmisi.

Keithley 2636A-ga mõõdeti kondensaatorite lekkevoolusid, kusjuures seade võimaldab sarnaselt sondijaamaga mõõta voolutugevusi alates fA piirkonnast. Mõõtmisi juhiti Keithley programmeerimiskeskonnas Test Script Builder kirjutatud programmiga, mida käesoleva töö autor täiendas, muutes selle antud tööks vajalikele mõõtmistele kohasemaks. Programm andis seadmele 0,1 V sammuga ette pingeid vahemikes (0...-1,5) V ja (0...+1,5) V. Voolutugevust mõõdeti igal pingel ühesekundilise intervalliga, kahe pingeseeria vahel oli üheminutiline paus ning tulemused väljastati konsoolile. Andmeid analüüsiti MS Excelis ja OriginPro-s. Lekkevoolu mõõtmistel kasutati kahte MPS150 sondi.



Joonis 6. Elektrilise karakteriseerimise jaoks kasutatud seadme foto. Vasakul on vibratsioonikindlal alusel paiknev sondijaam koos mõõtealuse, sondide, mikroskoobi ja neid ümbritseva spetsiaalse kaitsekestaga. Paremal on näha kaks mõõteseadet ning juhtarvuti.

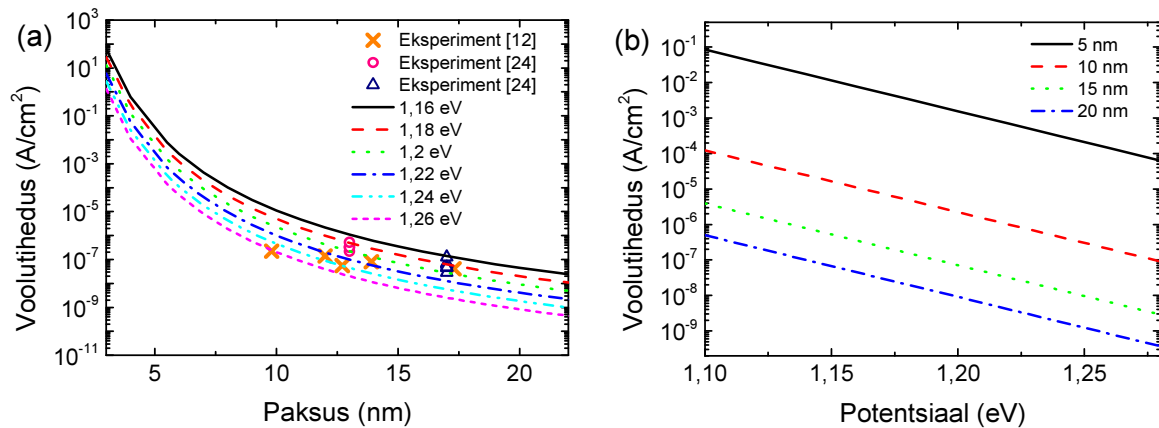
Agilent E4980A-ga mõõdeti kondensaatorite mahtuvusi. Seade võimaldas mõõtmisi teostada sagedusvahemikus 20Hz – 2MHz. Mõõtmised toimusid vahelduvpingel 50 mV ja sagedusel 10 kHz. Mõõtmistel kasutati nelja sondi. Sageduse (10kHz) valik oli tehtud soovist võrrelda saadud tulemusi varasemates töödes saadutega. Mõõtmisi lihtsustas Joonas Merisalu LabView-s kirjutatud programm. Mõõteseade oli nendeks mõõtmisteks seadistatud selliselt, et mõõdetavat struktuuri analüüsiti kui ideaalse (lekkevaba) kondensaatori ja takisti paralleellülitust.

Kõik elektrilised mõõtmised toimusid suletud kaitsekattega ja väljalülitatud valgustusega ning toatemperatuuril.

3. Tulemused ja arutelu

3.1 Elektriliste omaduste modelarvutused

Käesolevas töös vaadeldi ainult elektronide injeksiooni RuO₂ kontaktist dielektrikku, kuna varasemate uuringute järgi [13] on sel juhul lekkevoolutihedused suuremad, kui vastupidise pinge rakendamisel, kui võrd Pt väljumistöö on suurem, kui RuO₂-l.

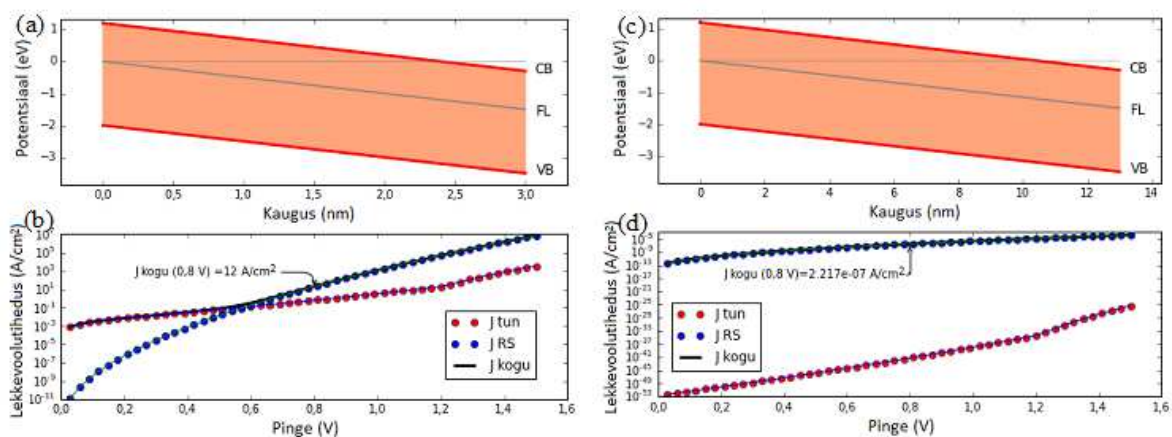


Joonis 7. Simulatsioonide graafikud lekkevoolutiheduste sõltuvusest puhtas (legeerimata) TiO₂-s dielektrilise kile füüsilise paksuse varieerimisel erinevatel kontaktbarjääridel koos eksperimentaalselt määratud objektide lekkevooludega (a) ja lekkevoolutiheduste sõltuvusest erinevate füüsiliste paksustega puhta TiO₂ kilede kontaktbarjääride varieerimisel (b).

Arvutustel varieeriti kõigepealt kolme põhilist parameetrit: materjali dielektrilist konstanti (segude korral kummagi materjali oma eraldi), TiO₂ kontaktbarjääri RuO₂ suhtes ning dielektrikkihi paksust. Esiteks uuriti, kuidas mõjutab simulatsioonis lekkevoole legeerimata titaanoksiidi dielektrilise läbitavuse, kontaktbarjääri kõrguse ja kile paksuse varieerimine ja võrreldi saadud tulemusi varasemates eksperimentides kasvatatud kilede juba avaldatud lekkevooludega [12, 24]. Selle tarbeks valiti kahest eksperimentist [12, 24] erinevate, kuid suhteliselt suurte paksustega objektid (paksuse vahemikus 10 – 18 nm). Dielektrilise konstandi varieerimine simulatsioonis lekkevoole märgatavalt ei mõjutanud ja seetõttu valiti järgnevates simulatsioonides, kus uuriti potentsiaalibarjääri ja paksuse mõju lekkevooludele, dielektriliseks läbitavuseks TiO₂ rutiili faasile tüüpiline 140 [12]. Jooniselt 7a on näha, et kile õhenemisel suurenevad lekkevoolud (peamiselt tunnelvoolude suurenemise mõjul) järsult. Lisaks suureneb õhukeste (alla 10 nm paksuste) kilede korral piirpinna defektide mõju, mida ei ole võimalik arvutustes piisavalt täpselt arvesse võtta. Seetõttu ei saa nende kilede andmeid kasutada potentsiaalbarjääri määramisteks. Võrreldes arvutuste tulemusi eksperimentiandmetega [12, 24] selgus, et parim kooskõla saadakse, kui simulatsioonis kasutatav potentsiaalibarjäär on 1,2

eV. Joonisel 7b on näidatud lekkevoolude sõltuvus puhta titaanoksiidi kontaktbarjäärist erinevate kilepaksuste korral, kui dielektrilise läbitavuse väärtuseks on võetud rutiili faasile tüüpiline 140. On näha, et see sõltuvus on nendes potentsiaalbarjääri kõrguste vahemikus eksponentsiaalne ja ka paksuse vähenemisel suurenevad lekkevoolud teooria kohaselt väga kiiresti.

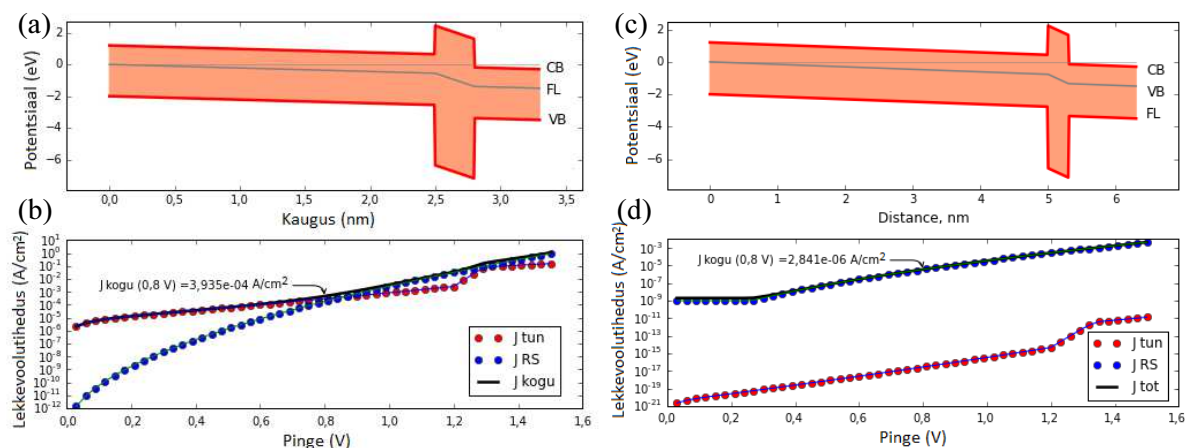
Joonisel 8 on näha simulatsiooniprogrammi poolt väljastatud graafikud 3 ja 13 nm paksuse legeerimata TiO₂ kile kohta. Graafikutelt on näha, et tunnelvoolude osatähtsus paksemas kiles on olematu. Samuti on hästi näha antud lekkevoolu sõltuvus pingest ning tunnelvoolu ja Richardson-Schottky voolu osa selles.



Joonis 8. TiO₂ dielektrikuga struktuuride simulatsiooni tulemused. (a) Tsoonidiagramm ja (b) lekkevoolude sõltuvus pingest 3 nm paksuse ning (c) tsoonidiagramm ja (d) lekkevoolude sõltuvus pingest 13 nm paksuse legeerimata dielektrikuga struktuuri jaoks. Tsoonidiagrammidel tähistab CB juhtivustsooni, FL Fermi taset ja VB valentstsooni.

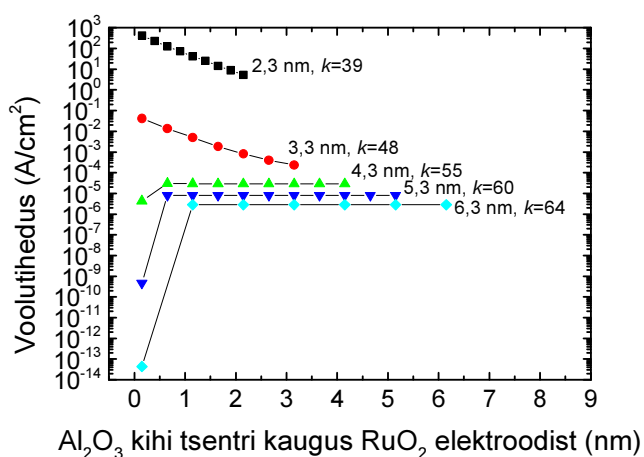
Järgnevalt viidi läbi mitmeid simulatsioone, kus uuriti legeeritud TiO₂ kilesid. Esimeses simulatsioonis fikseeriti programmis titaandioksiidi dielektriliseks läbitavuseks 100 ja kontaktbarjääri kõrguseks RuO₂-TiO₂-siirdel 1,2 eV ning uuriti, kuidas mõjutab lekkevoolusid 0,3 nm paksuse 100 %-se alumiiniumoksiidi kontsentratsiooniga kihi paiknemine TiO₂-s. Titaandioksiidi kogupaksuseks valiti erinevates simulatsioonides 2, 3, 4, 5, ja 6 nm. Alumiiniumoksiidkihi paigutust muudeti 2 nm paksuse titaanoksiidi korral 0,25 nm sammuga ja teiste paksustetega titaanoksiidi korral 0,5 nm sammuga. Ootuspäraselt suurenes dielektriku paksuse suurenedes Richardson-Schottky lekkevoolude mõju ja vähenes tunnelvoolude mõju. Joonisel 9 on esitatud arvutustulemused 3 ja 6 nm paksuse titaandioksiidi kihi ja nendes asuva 0,3 nm paksuse alumiiniumoksiidi kihi jaoks olukorras, kus alumiiniumoksiidi kihi kese asub vastavalt 2,65 ja 5,15 nm kaugusel RuO₂ elektroodist. Jooniselt 9b on näha antud struktuuri lekkevoolutiheduse sõltuvus pingest ning tunnelvoolu ja Richardson-Schottky voolu osa selles.

On näha, et õhematel kiledel (joonis 9a) on 0,8 voldist väiksemate pingete korral kogu lekkevoolus põhiline osa tunnelvooludel (joonis 9b), samas suuremate paksuste korral (joonis 9c) domineerivad ootuspäraselt Richardson-Schottky voolud (joonis 9d).



Joonis 9. Simulatsiooni graafikud (a) tsoonidiagrammi ja (b) lekkevoolude pinge sõltuvuse kohta.

Joonisel 10 on näidatud, kuidas lekkevoolud sõltuvad Al_2O_3 kihi paiknemisest TiO_2 -s erinevate TiO_2 paksuste korral. Dielektrilise konstandi ning seega ka EOT väärtus ei sõltunud alumiiniumoksiidi kihi paiknemisest TiO_2 -s. Küll aga kasvas k väärtus koos TiO_2 kihi paksuse suurenemisega, sest kuna Al_2O_3 kihi paksust ei muudetud, suurenes TiO_2 paksuse suurenemisega oluliselt suurema dielektrilise konstandiga materjali osakaal kogu struktuuris.



Joonis 10. Lekkevoolude sõltuvus 0,3 nm Al_2O_3 kihi keskkoha paiknemisest vastavalt 2, 3, 4, 5 ja 6 nm paksuses titaanoksiidis. Joonisele on märgitud dielektrikihtide kogupaksused.

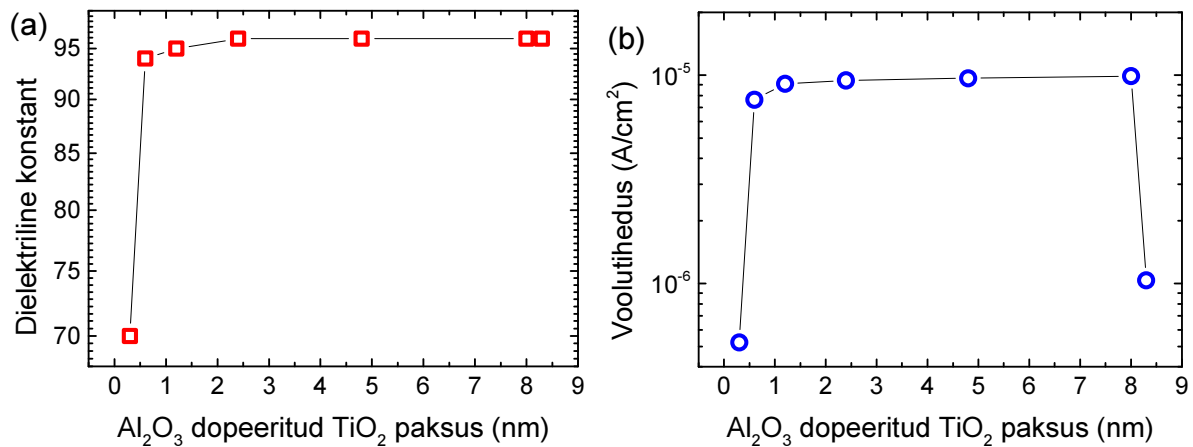
Joonisel 10 on näha, et 3,3 ja eriti 2,3 nm paksuste dielektrikihtide lekkevoolud on mitmeid suurusjärkusi suuremad kui paksematel kiledel. Lekkevoolu järsu tõusu põhjuseks on tunneleffekt. Õhukeste dielektrikihtide puhul (alla nelja nanomeetri), kui domineerib

tunneleffekt, on soovitatav Al_2O_3 kiht panna injekteerivast elektroodist võimalikult kaugemale, paksemate kihtide puhul, kui domineerib Richardson-Schottky efekt, oleks nende andmete põhjal soovitatav sadestada Al_2O_3 kiht kohe RuO_2 elektroodi peale. Elektroodist kaugemale paigutatud kiht Richardson-Schottky vooludele olulist mõju ei avalda.

Teises simulatsioonis vaadeldi olukorda, kus alumiiniumoksiidi kogus jäeti samaks, aga see hajutati struktuuris laiali segades seda TiO_2 -ga. Selline mudel võiks kvalitatiivselt kirjeldada Al difusioonist tingitud materjalide segunemist reaalsetes struktuurides. Arvutustes fikseeriti dielektriku kogupaksus (8,3 nm). Lisandit sisaldav kiht paigutati dielektriku keskele. Alustati 100 %-lise 0,3 nm paksuse alumiiniumoksiidiga, millest mõlema elektroodi poole jäi 4 nm legeerimata titaanoksiidi. Legeeritud kihi paksuse kasvuga samaaegselt vähendati legeerimata TiO_2 paksust nii, et dielektriku kogupaksus ei muutuks. Alumiiniumoksiidi sisaldava kihi paksust suurendati iga järgneva sammuga kaks korda, seega säilitamaks muutumatut Al_2O_3 absoluutset hulka kiles vähendati alumiiniumoksiidi protsendilist sisaldust kihis samuti iga järgneva sammuga kaks korda (tabel 3 ja joonis 11). Legeerimata titaandioksiidi dielektriline läbitavus simulatsiooniprogrammis fikseeriti jällegi väärtusel 100, alumiiniumoksiidil 8 ja kontaktbarjääri kõrgus RuO_2 - TiO_2 siirdel väärtuse 1,2 eV juures.

Tabel 3. Alumiiniumoksiidi sisaldava kihi paksuse suurendamise mõju lekkevoolutihedusele ja dielektrilisele konstandile eeldusel, et alumiiniumi kogus dielektrikus samal aja ei suurene. Dielektriku kogupaksus hoiti muutumatuna väärtusel 8,3 nm.

| Al_2O_3 -ga legeeritud TiO_2 paksus (nm) | Al_2O_3 (%) | Lekkevool (A/cm^2) | k |
|---|-----------------------------|--------------------------------------|-----|
| 0,3 | 100 | 5,2E-07 | 70 |
| 0,6 | 50 | 7,6E-06 | 94 |
| 1,2 | 25 | 9,1E-06 | 95 |
| 2,4 | 12,5 | 9,4E-06 | 96 |
| 4,8 | 6,25 | 9,7E-06 | 96 |
| 8,0 | 3,75 | 9,90781E-6 | 96 |
| 8,3 | 3,61 | 1,0E-06 | 96 |

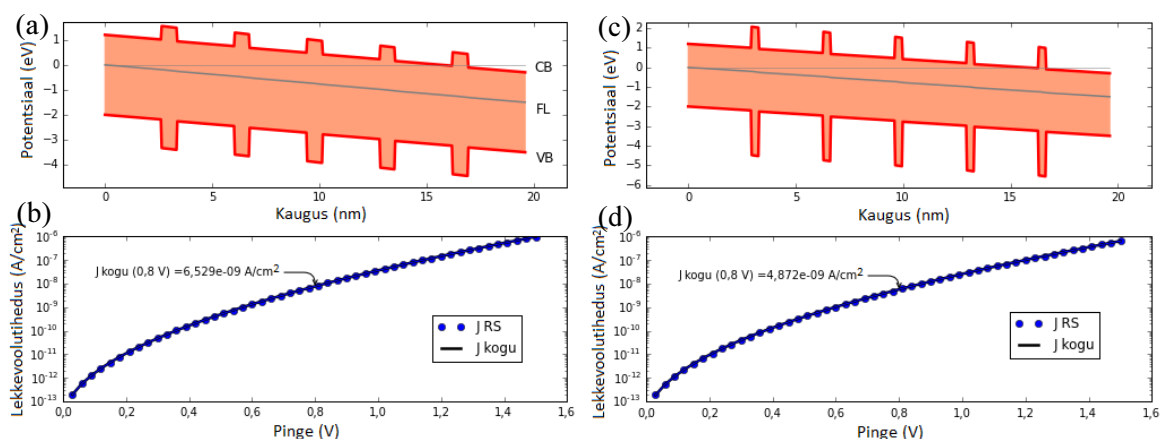


Joonis 11. Simulatsioonide tulemused. 8,3 nm-se kogupaksusega dielektrikmaterjali (a) dielektrilise konstandi ja (b) lekkevoolude sõltuvus alumiiniumoksiidiga legeeritud kihi paksusest eeldusel, et alumiiniumi aatomite koguarv kiles jääb samaks.

Jooniselt 11 selgub, et 100% alumiiniumoksiidikihi lisamine vähendab oluliselt dielektrilist konstanti, kuid samas ka lekkevoolutihedusi. Kui aga Al₂O₃ ja TiO₂ segunevad nii, et Al₂O₃ hulk ja kile kogupaksus jääb samaks, suureneb k , aga ka suurusjärgu võrra lekivool. Selliselt tekkinud segukihi paksuse mõju elektrilistele parameetritele ei täheldatud selle kihi paksuste vahemikus 0,6 – 8,0 nm (joonised 11a ja 11b). Oluline muutus leiab aset, kui kogu Al₂O₃ on ühtlaselt jaotunud üle 8,3 nm paksuse dielektrikikihi. Sellisel juhul suureneb potentsiaalibarjäär vahetult RuO₂ ja dielektriku piirpinnal ja lekkevoolutihedused vähenevad.

Kolmanda simulatsiooniseeriaga uuriti, kuidas mõjutab lekkevoolutihedusi mitme Al₂O₃ kihi lisamine dielektrikusse. Simulatsioonis võeti titaandioksiidi dielektriliseks konstandiks 140 ja potentsiaalibarjääri kõrguseks RuO₂ ja TiO₂ piirpinnal 1,2 eV. Simuleeriti olukorda, kus Al₂O₃ ei olnud TiO₂-e difundeerunud ja olukorda, kus Al₂O₃ oli TiO₂-e difundeerunud.

Joonisel 12 on näitena toodud simulatsioonide tulemused selliste struktuuride (difusioonita ja difusiooniga olukordade) jaoks. Tunnelvoolu pole joonisel 12 näidatud seepärast, et selliste kilepaksuste korral oli see mitmeid suurusjärke väiksem kui Richardson-Schottky efektist tingitud vool.



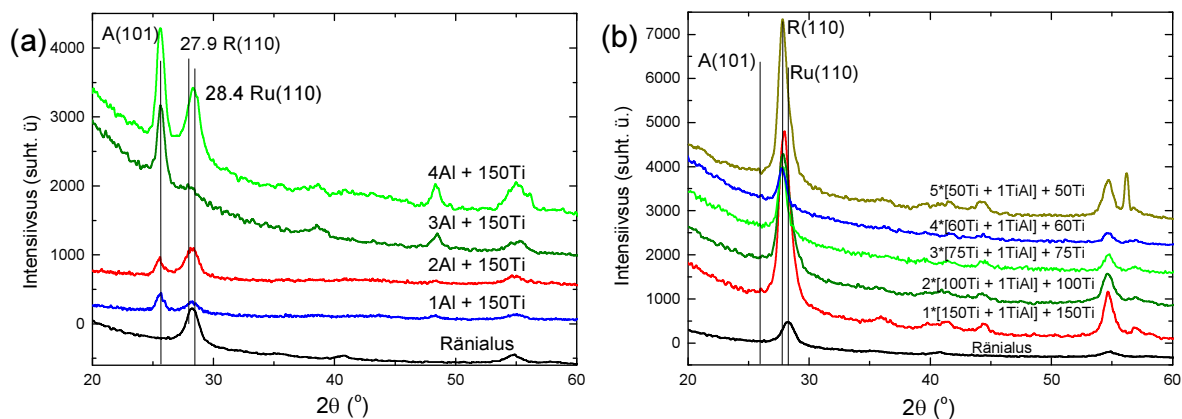
Joonis 12. Simulatsiooniprogrammi poolt arvutatud graafikud. Näidatud on (a) tsoonidiagramm ja (b) lekkevoolu sõltuvus pingest TiO_2 kihti difundeerinud Al_2O_3 kohta ning (c) tsoonidiagramm ja (d) lekkevoolu sõltuvus pingest struktuuri jaoks, milles Al_2O_3 ja TiO_2 segunemist pole toimunud. CB tähistab juhtivustsooni, FL Fermi taset ja VB valentstsooni.

3.2 Kilede koostis ja struktuur

Eksperimentaalseteks uuringuteks sadestati ALD-ga järgmised Al_2O_3 paigutusega TiO_2 kiled:

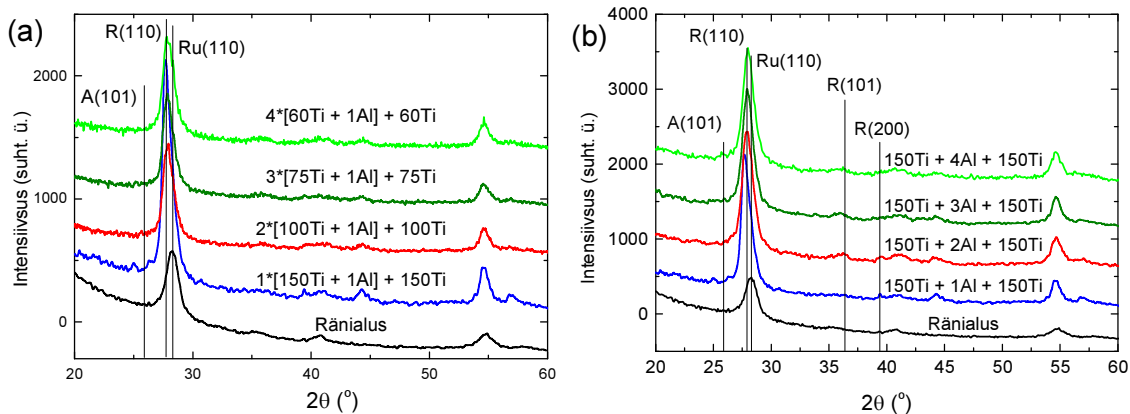
- 1) Erinevate paksustega õhuke alumiiniumoksiidi kiht titaanoksiidi kihi keskele,
- 2) Erinevate paksustega õhuke alumiiniumoksiidi kiht otse Ru_2O elektroodile ning sellele omakorda titaanoksiid,
- 3) Erinev arv õhukesti alumiiniumoksiidi kihte ühtlaste vahedega titaanoksiidis,
- 4) Erinev arv õhukesti väiksema alumiiniumoksiidi kihte ühtlaste vahedega titaanoksiidis, kusjuures alumiiniumoksiid oli sadestatud uudse kolmikmeetodiga [26].

Sadestatud kilede kristallstruktuuri uuriti GIXRD-ga. Joonisel 13a on GIXRD difraktogrammid kiledest, kus RuO_2 elektroodi peale kasvatati 1, 2, 3 või 4 ALD tsükliga alumiiniumoksiid ja selle peale 300 ALD tsükliga TiO_2 . Selgub, et juba ühe ALD tsükliga kasvatatud alumiiniumoksiidi põhjustab TiO_2 kile kasvu anataasi- ja rutiili faasi seguna, mitte enam puhtas rutiili faasis. Anataasi faasi suur sisaldus kiles põhjustab nendel objektidel tunduvalt väiksema dielektrilise läbitavuse võrreldes teiste objektidega, nagu on hiljem eksperimentaalselt tõestatud (tabel 4). Samas selgus sellest objektide seeriast see, et kõige paksema Al_2O_3 kihiga objektil, kus arvatavasti on juba tegemist pideva Al_2O_3 kilega, on märkimisväärne osa sinna kasvatatud TiO_2 -st siiski rutiili faasis. See tulemus näitab, et tõenäoliselt mõjutab RuO_2 titaanoksiidi kasvu ka siis, kui kasvav kile ei ole sellega enam pidevas kontaktis.



Joonis 13. GIXRD difraktogrammide objektidest, kus (a) RuO_2 peale on kasvatatud Al_2O_3 kiht ja selle peale omakorda TiO_2 ning (b) Al_2O_3 sadestati kahe TiO_2 kihi vahele. A tähistab anataasi, R rutiili ja Ru RuO_2 rutiili.

Joonistelt 13b ja 14 on näha, et ülejäänud seeriates, kus alumiiniumoksiid oli lisatud dielektrikikihi keskele või ühtlaselt üle kogu dielektrikikihi, kasvavad kiled puhtas rutiili faasis, märkimisväärsed anataasi faasi difraktsioonimaksimume nende objektide difraktogrammides ei tuvastatud. Joonistelt 14b on näha, et kile sadestumist puhtas rutiili faasis ei takistanud ka see, kui sarnaselt joonisel 13a kirjeldatud objektidega rakendati kõik 1-4 tsüklit alumiiniumoksiidi sadestamiseks ühte kihti, kuid seekord titaanoksiidi keskele, mitte alumise elektroodi pinnale.

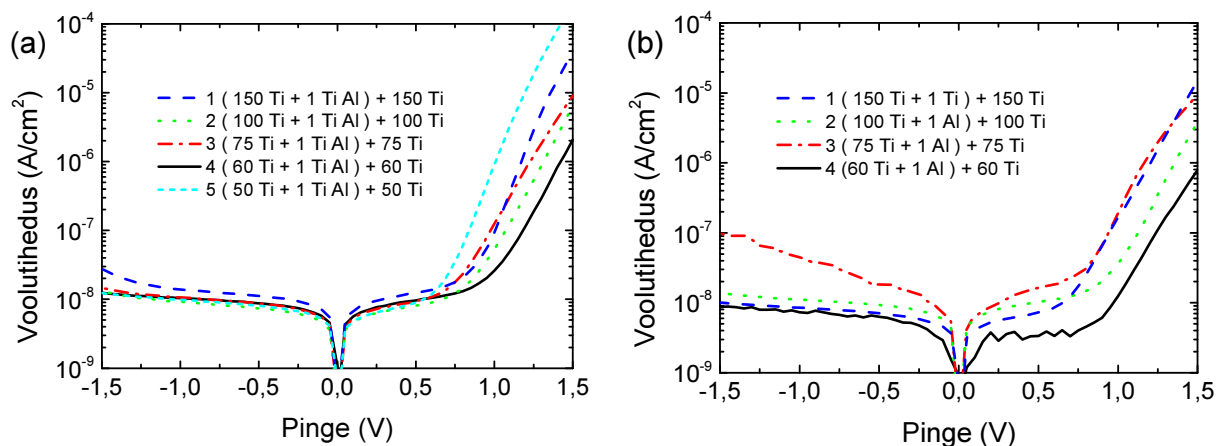


Joonis 14. GIXRD difraktogrammide objektidest, kus Al_2O_3 kihid on titaanoksiidi paigutatud võrdsete vahedega. Al_2O_3 on sadestatud (a) $\text{TMA}/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ja (b) $\text{TiCl}_4/\text{N}_2/\text{TMA}/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ALD protsessis. A tähistab anataasi, R rutiili ja Ru RuO_2 rutiili.

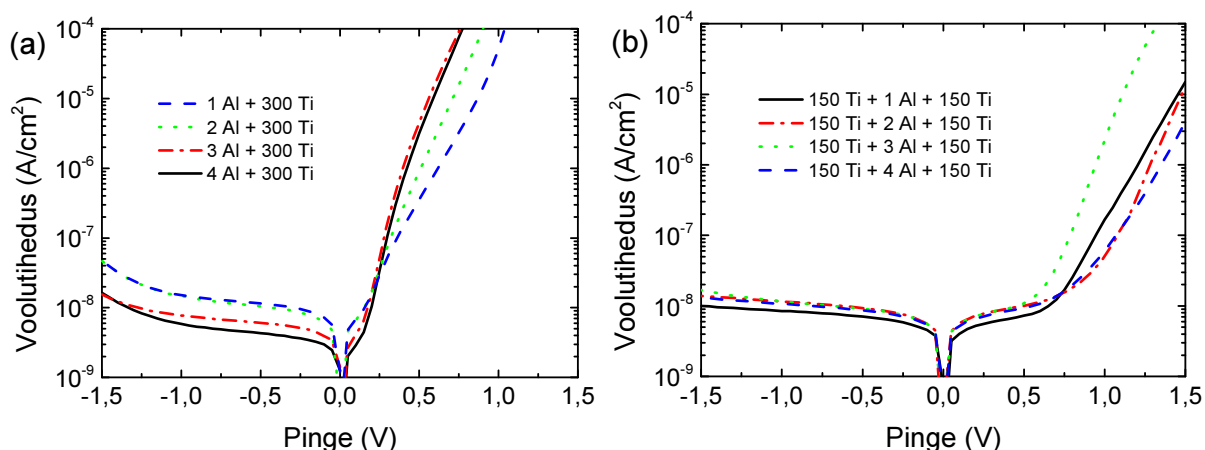
3.3 Mõõdetud struktuuride elektrilised omadused

Elektrilisteks mõõtmisteks valmistatud objektid lõõmutati ja sondijaamaga mõõdeti dielektriku dielektriline läbitavus k ja lekkevoolude tihedused. Joonistel 15 ja 16 on kujutatud sondijaamaga mõõdetud lekkevoolud erinevate objektiseeriade korral. On näha, et kõikide seeriade puhul hakkavad lekkevoolud positiivsetel pingete rakendamisel kiiresti kasvama

oluliselt väiksematel pinge absoluutväärtustel, kui negatiivsete pingete korral. Selline nähtus on tingitud madalamast potentsiaalibarjäärist RuO_2 -dielektrik-siirdel võrreldes potentsiaalibarjääriga Pt-dielektrik-siirdel. See viitab aga ka halvemale piirpinna kvaliteedile RuO_2 ja dielektrikikihi vahel.



Joonis 15. Sondijaamaga mõõdetud lekkevoolud struktuurides, kus alumiiniumoksiidi kihid on valmistatud (a) $\text{TiCl}_4/\text{N}_2/\text{TMA}/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ja (b) $\text{TMA}/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ALD protsessis.



Joonis 16. Sondijaamaga mõõdetud lekkevoolud struktuurides, kus alumiiniumoksiid on sadestatud (a) otse RuO_2 kontaktile ja (b) kahe TiO_2 kihi vahele dielektrikukihi keskele.

Kui negatiivse pinge rakendamisel (elektronide injeksioon Pt-st dielektrikusse) polnud anataasi sisaldavad objektid (joonis 16a) võrreldes ülejäänud objektidega oluliselt suuremate lekkevoolutihedustega (joonised 15 ja 16 ning tabel 4), siis positiivse pinge rakendamisel olid voolutihedused anataasi sisaldavates struktuurides 0,8 V juures ligikaudu kaks suurusjärku suuremad. Kuna positiivse pinge rakendamisel liiguvad elektronid RuO_2 -st dielektrikusse, siis tõenäoliselt on suured lekkevoolud sellel pinge polaarsusel märk halvenenud dielektriku ja elektroodivahelisest piirpinnast.

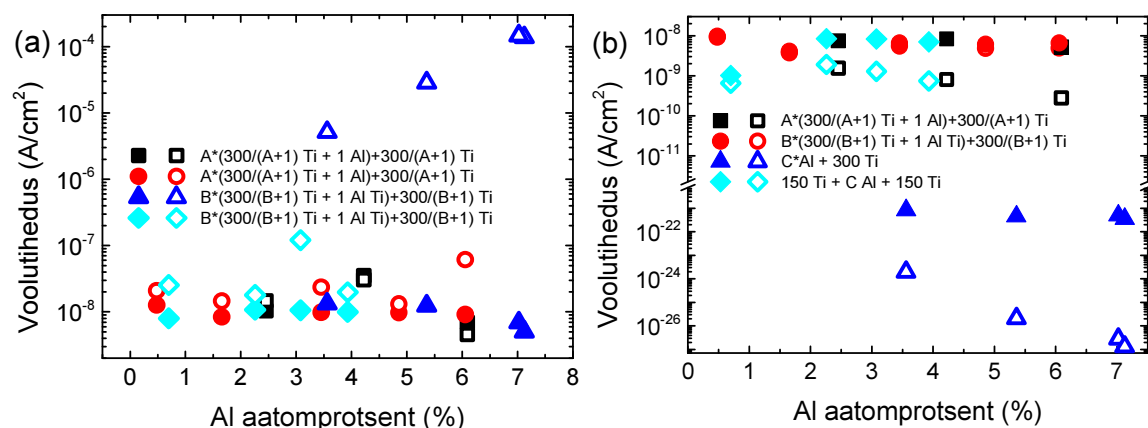
Tabelis 4 on võrreldud reaalselt mõõdetud ning erinevate mudelite põhjal arvutatud elektrilised parameetrid eeldusel, et difusioon ei mõjuta Al jaotust struktuurides. Lisaks on tabelis esitatud ALD tsüklikeemid, mida kasutati kilede sadestamiseks ning saadud kilede kogupaksused, mis olid määratud XRF mõõtmistulemuste põhjal. Mudelarvutustes kasutati eelpool kasutatud hinnanguid dielektrilist läbitavuse jaoks (TiO_2 -l $k = 140$ ja Al_2O_3 -l $k = 8$) ja kontaktbarjääri jaoks (TiO_2 -l 1,2 eV).

Tabel 4. Valmistatud kilede kogupaksused, simulatsioonis arvutatud ja eksperimentaalselt mõõdetud lekkevoolud ning dielektrilised läbitavused.

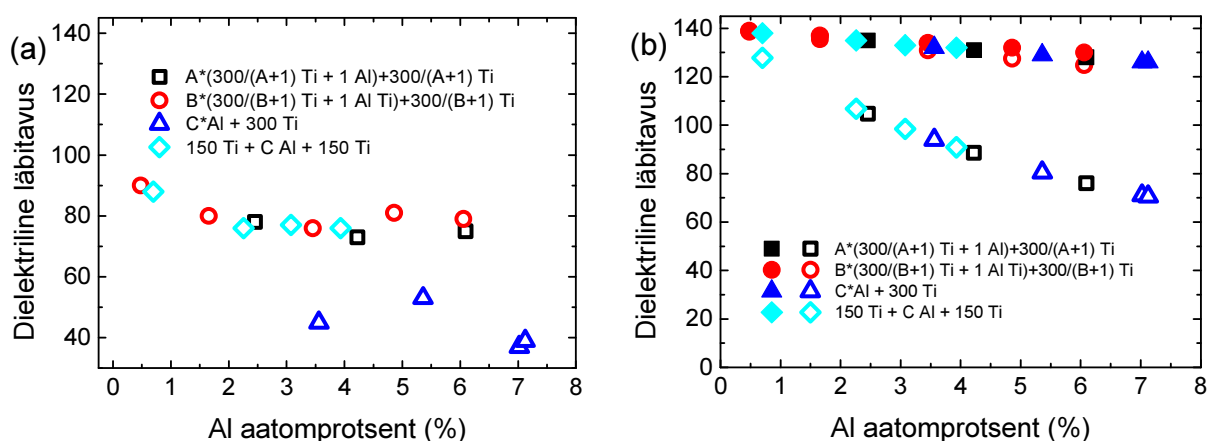
| Tsüklikeem | Kogupaksus (nm) | Simulatsiooni lekkevool 0,8 V korral (A/cm^2) | Simulatsiooni k | Eksperimentaalne k | Eksperimentaalne lekkevool -0,8 V (A/cm^2) | Eksperimentaalne lekkevool +0,8 V (A/cm^2) |
|---------------------------------|-----------------|---|-------------------|----------------------|--|--|
| 150·Ti + 1·Al + 150·Ti | 28,4 | 6,5E-10 | 127 | 88 | 8,0E-09 | 2,5E-08 |
| 150·Ti + 2·Al + 150·Ti | 19,6 | 1,9E-09 | 106 | 76 | 1,1E-08 | 1,8E-08 |
| 150·Ti + 3·Al + 150·Ti | 19,4 | 1,3E-09 | 98 | 77 | 1,1E-08 | 1,2E-07 |
| 150·Ti + 4·Al + 150·Ti | 19,7 | 7,4E-10 | 90 | 76 | 1,0E-08 | 2,0E-08 |
| | | | | | | |
| 1·Al + 300·Ti | 17,1 | 1,2E-24 | 94 | 45 | 1,3E-08 | 5,2E-06 |
| 2·Al + 300·Ti | 17,8 | 2,1E-26 | 80 | 53 | 1,2E-08 | 2,9E-05 |
| 3·Al + 300·Ti | 17,2 | 2,8E-27 | 71 | 37 | 6,9E-09 | 1,5E-04 |
| 4·Al + 300·Ti | 17,8 | 1,3E-27 | 70 | 39 | 5,0E-09 | 1,4E-04 |
| | | | | | | |
| 1·(150·Ti + 1·Al) + 150·Ti | 28,4 | 1,3E-10 | 127 | 88 | 8,0E-09 | 2,5E-08 |
| 2·(100·Ti + 1·Al) + 100·Ti | 19,9 | 1,5E-09 | 104 | 78 | 1,0E-08 | 1,5E-08 |
| 3·(75·Ti + 1·Al) + 75·Ti | 19,1 | 8,0E-10 | 88 | 73 | 3,5E-08 | 3,1E-08 |
| 4·(60·Ti + 1·Al) + 60·Ti | 20 | 2,8E-10 | 76 | 75 | 6,9E-09 | 4,6E-09 |
| | | | | | | |
| 1·(150·Ti + 1·Ti·Al) + 150·Ti | 19,7 | 9,2E-09 | 138 | 90 | 1,3E-08 | 2,1E-08 |
| 2·(100·Ti + 1·Ti·Al) + 100·Ti | 22,2 | 3,7E-09 | 135 | 80 | 8,4E-09 | 1,5E-08 |
| 3·(75·Ti + 1·Ti·Al) + 75·Ti | 20,2 | 5,5E-09 | 131 | 76 | 9,8E-09 | 2,4E-08 |
| 4·(60·Ti + 1·Ti·Al) + 60·Ti | 20,1 | 4,8E-09 | 128 | 81 | 9,8E-09 | 1,3E-08 |
| 5·(50·Ti + 1·Ti·Al) + 50·Ti | 19,6 | 4,9E-09 | 125 | 79 | 9,2E-09 | 6,2E-08 |

Sellest tabelist ja jooniselt 17 selgub, et simulatsiooniga arvutatud lekkevoolutihedused on tihti mitmeid suurusjärkusi madalamad eksperimentaalsetest. Kui aga võtta arvesse ka lisandi difusiooni, siis lähevad simulatsiooni ja eksperimendi lekkevoolud enamasti kokku (joonis 17). Jooniselt 17a on näha, kuidas enamikel juhtudel on elektronide injeksioonil RuO_2 -st dielektrikusse (positiivsed pinged) lekkevoolud tunduvalt suuremad kui elektronide injeksioonil Pt-st dielektrikusse (negatiivsed pinged). See erinevus on vähemalt osaliselt

tingitud sellest, et kondensaatori elektroodid on erinevast materjalist ning lisaks erinevatele kontaktbarjääridele on ka nende pindpind dielektrikuga erinev.



Joonis 17. Kilede lekkevoolutiheduste sõltuvus Al aatomprotsendist Al/(Al+Ti). (a) ALD-ga sadestatud kilede voolutihedusi pingel -0,8V (seest täidetud sümbolid) ja pingel +0,8V (seest tühjad sümbolid). (b) Simulatsiooniprogrammiga arvatud lekkevoolutihedus eeldustel, et Al on difundeerunud TiO₂ kihti (seest täidetud sümbolid) ja Al ei ole difundeerunud (seest tühjad sümbolid). Täisarvuline kordaja A muutub ühest kolmeni, B ühest viieni ning C ühest neljani.



Joonis 18. Kilede dielektrilise konstandi sõltuvus Al aatomprotsendist Al/(Al+Ti). (a) ALD-ga sadestatud kile dielektrilised konstandid ja (b) simulatsiooniprogrammi poolt leitud dielektrilised konstandid eeldustel, et Al on difundeerunud TiO₂ kihti (seest täidetud sümbolid) ja Al ei ole difundeerunud (seest tühjad sümbolid). Täisarvuline kordaja A muutub ühest kolmeni, B ühest viieni ning C ühest neljani.

Suurim lahknevus eksperimentaalsete ja simulatsiooni tulemuste vahel on näha objektiseeriatel, kus Al₂O₃ on sadestatud otse RuO₂ pinnale (tsükli skeemiga C · Al + 300 · Ti). See eksperiment ei kinnita vastava simulatsiooni tulemusi (joonis 10), mille järgi Al₂O₃ paigutamine vahetult RuO₂ peale vähendas märgatavalt lekkevoolutihedusi paksemate dielektrikihtide puhul. Nagu GIXRD mõõtmised näitasid (joonis 13a), tekkis nendes dielektrikutes lisaks rutiilile ka anataas, mis suurendas lekkevoolusid (tabel 4 ja joonised 16a ja 17a) ja vähendas oluliselt *k* väärtust (tabel 4 ja joonis 18a). Lekkevoolu kõige

tõenäolisemaks suurenemise põhjuseks on asjaolu, erinevalt rutiilist ei kasva anataas ega ka Al_2O_3 RuO_2 pinnale epitaksiaalselt ja seetõttu on nende puhul RuO_2 ja dielektriku vaheline piirpind oluliselt defektsem kui RuO_2 ja rutiili faasis TiO_2 piirpind.

Joonis 18 näitab, et õhukeste alumiiniumoksiidi kihtide lisamine võrdsete vahedega dielektrikusse ei vähenda dielektrilise konstandi väärtust nii oluliselt, nagu simulatsioon seda ennustab juhu jaoks, kus Al difusiooni mõjutab tulemusi. Difusiooniga arvestav simulatsioon annab aga dielektrilise konstandi väärtused, mis langevad eksperimentaalsete väärtustega paremini kokku.

4. Kokkuvõte

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti aatomkihtsadestatud dielektrikkihi elektrilisi omadusi sõltuvalt sadestusprotsessi retseptuurist. Valmistati kondensaatorstruktuurid, kus dielektrikkihiks oli Al_2O_3 -ga legeeritud TiO_2 ning alumiseks ja ülemiseks elektroodiks vastavalt RuO_2 ja Pt. 17 – 28 nm paksune dielektrikkiht valmistati 350°C juures. Enne dielektrikmaterjali sadestamist modelleeriti simulatsiooniprogrammi abil Al_2O_3 paigutust ja kontsentratsiooni TiO_2 -s leidmaks kombinatsiooni, kus selle kondensaatori lekkevoolud oleksid võimalikult väikesed ning dielektriline läbitavus võimalikult suur. Simulatsiooniprogramm arvestas arvutuste tegemisel tunnel- ja Richardson-Schottky efekti.

Simulatsioonist selgus, et 0,3 nm paksuse alumiiniumoksiidi sadestamine otse RuO_2 kontakti peale vähendab oluliselt lekkevoolusid paksemate kui 4,3 nm kilede korral. Eksperimentaalandmed aga lükkasid selle väite ümber, kuna juba ühe tsükli alumiiniumoksiidi sadestamine RuO_2 kontaktile põhjustas dielektrikkile kasvu hoopis rutiili- ja anataasi faasi seguna, samas kui eelistatud oleks dielektriku kasv rutiili faasis. Õhemate kilede puhul, milles domineeris tunneleffekt, näitas programm seda väiksemaid lekkevoolusid, mida kaugemale alumiiniumoksiidi kiht oli paigutatud RuO_2 kontaktist.

Võrreldes simulatsiooni tulemusi eksperimendiandmetega nähti, et simulatsioon ennustas dielektrilise konstandi ja lekkevoolutiheduse palju tugevamat sõltuvust alumiiniumoksiidi sisaldusest kui reaalsetel objektidel. Mida suurem oli simulatsioonis kasutatud alumiiniumoksiidi kogus, seda väiksemad olid lekkevoolutihedused ja dielektriline konstant. Simulatsiooni tulemused ühtisid eksperimendiandmetega paremini, kui Al_2O_3 oli simulatsioonis difundeerunud TiO_2 -e. See viitab Al_2O_3 difusioonile ka kondensaatorstruktuuride dielektrikes. Eksperimentaalsed lekkevoolutihedused olid väiksemad juhul, kui kondensaatorstruktuurile rakendati negatiivne pinge ehk toimus elektronide injeksioon platinast dielektrikusse.

Eksperimentaalsetest andmetest selgus, et enamikel juhtudel ei olnud elektrilistes karakteristikutes märkimisväärset erinevust erineva Al kontsentratsiooniga objektidel.

Electrical Properties of Atomic Layer Deposited Aluminium Titanium Oxide

Agnes Vask

Summary

The aim of the bachelor thesis studies was to reveal how to most efficiently dope TiO_2 with Al_2O_3 in order to obtain a thin dielectric that can meet the standards set to DRAMs capacitors by the ITRS roadmap for the next few years. 17 – 28 nm thick Al_2O_3 doped TiO_2 films were grown by ALD on RuO_2 substrates at 350 °C. Before the atomic layer deposition of thin dielectric films, a simulation program that used theoretical formulas for Richardson-Schottky and tunnelling effect was used to get information on how changes in the concentration, distribution and the amount of Al_2O_3 affected dielectric constant and leakage current densities of these films.

By using a simulation program, it was discovered, that adding a 0.3 nm layer of Al_2O_3 directly on the RuO_2 electrode dramatically suppressed the leakage current density of titanium oxide dielectric films thicker than 4.3 nm. This result was later disproved by the experiment, as the simulation program could not predict the changes in phase composition of films when Al_2O_3 was deposited directly on RuO_2 . In this case the films contained a mixture of anatase and rutile phases of TiO_2 instead of pure rutile phase, which was commonly obtained on RuO_2 at 350 °C. In the case of thinner films, when the tunnelling effect was dominant, the simulation showed decrease of leakage current densities with the increase of distance between the Al_2O_3 layer and RuO_2 electrode.

Comparison of simulations with experimental data of ALD grown thin films showed that leakage current density and dielectric constant more significantly depended on aluminium atomic percent in the simulation than in real samples. Simulation data was more comparable with experimental data, when Al_2O_3 was simulated to diffuse into TiO_2 . Leakage current densities of ALD grown samples showed lower values when electrons were injected into the dielectric from Pt electrodes.

In most cases, at the film thicknesses used in this work, there was no notable difference in the leakage currents when the amount of Al_2O_3 deposited into the TiO_2 determined as $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ti})$ was increased to 7 atomic %.

5. Kasutatud kirjandus

1. E. Gerritsen, N. Emonet, C. Caillat, N. Jourdan, M. Piazza, D. Fraboulet, B. Boeck, A. Berthelot, S. Smith, P. Mazoyer, "Evolution of materials technology for stacked-capacitors in 65 nm embedded-DRAM", *Solid-State Electronics*, 49 (2005), 1767-1775.
2. D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, C. S. Hwang, "Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status", *Reports on Progress in Physics*, 75 (2012) 076502.
3. S. K. Kim, G.-J. Choi, S. Y. Lee, M. Seo, S. W. Lee, J. H. Han, H.-S. Ahn, S. Han, C. S. Hwang, "Al-Doped TiO₂ Films with Ultralow Leakage Currents for Next Generation DRAM Capacitors", *Advanced Materials*, 20 (2008), 1429-1435.
4. S. K. Kim, K. M. Kim, D. S. Jeong, W. Jeon, K. J. Yoon, C. S. Hwang, "Titanium dioxide thin films for next-generation memory devices", *Journal of Materials Research*, 28 (2013), 313-325.
5. K. Fröhlich, "TiO₂-based structures for nanoscale memory applications", *Materials Science in Semiconductor Processing* (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2012.11.013>.
6. J. A. Kittl, K. Opsomer, M. Popovici, N. Menou, B. Kaczer, X. P. Wang, C. Adelman, M. A. Pawlak, K. Tomida, A. Rothschild, B. Govoreanu, R. Degraeve, M. Schaekers, M. Zahid, A. Delabie, J. Meerssaut, W. Polspoel, S. Clima, G. Pourtois, W. Knaepen, C. Detavernier, V. V. Afanas'ev, T. Blomberg, D. Pierreux, J. Swerts, P. Fischer, J. W. Maes, D. Manger, W. Vandervorst, T. Conard, A. Franquet, P. Favia, H. Bender, B. Brijs, S. Van Elshocht, M. Jurczak, J. Van Houdt, D. J. Wouters, "High-k dielectrics for future generation memory devices", *Microelectronic Engineering*, 86 (2009) 1789-1795.
7. International Technology Roadmap for Semiconductors, 2012 Update, <http://www.itrs.net>.
8. R. Rammula, "Atomic layer deposition of HfO₂-nucleation, growth and structure development of thin films", doktoritöö, Tartu Ülikool 2011.
9. D. Misra, H. Iwai, H. Wong, "High-*k* Gate Dielectrics", *The Electrochemical Society Interface*, (2005), <https://web.njit.edu/~dmisra/lab/pdf/InterfaceHighK.pdf>.
10. K. Fröhlich, B. Hudec, M. Ľapajna, K. Hušková, A. Rosová, P. Eliáš, J. Aarik, R. Rammula, A. Kasikov, T. Arroval, L. Aarik, K. Murakami, M. Rommel, A. J. Bauer, "TiO₂-based Metal-Insulator-Metal structures for Future DRAM Storage Capacitors", *Electrochem. Soc.*, 50(13) (2013) 79-87.

11. J. Aarik, V. Bichevin, I. Jõgi, H. Käämbre, M. Laan, V. Sammelselg, "Fowler-Nordheim tunnelling in Au-TiO₂-Ag film structures", *Central European Journal of Physics*, 2(1) (2004) 147-159.
12. T. Arroval, L.Aarik, R. Rammula, H. Mändar, H. Hudec, K. Hušekova, K. Fröhlich, "Influence of growth temperature on the structure and electrical properties of high-permittivity TiO₂ films in TiCl₄-H₂O and TiCl₄-O₃ atomic-layer-deposition processes", *Physica Status Solidi A*, 211(2) (2014) 425-432.
13. B. Hudec, "Structures for nanoscale DRAM memories", doktoritöö Institute of Electrical Engineering, Slovak Academy of Sciences, 2012.
14. S.K. Kim, G.J. Choi, J.H. Kim, C.S. Hwang, "Growth behavior of Al-doped TiO₂ thin films by atomic layer deposition", *Chem. Mater.* 20 (2008) 3723.
15. T. Arroval, L.Aarik, R. Rammula, J.Aarik, "Growth of Ti_xAl_{1-x}O_y films by atomic layer deposition using successive supply of metal precursors", *Thin Solid Films* (2015), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.03.014>
16. M. Stengel, N. A. Spaldin, „Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors“, *Nature*, 443 (2006) 679-682.
17. B. Hudec, K. Hušekova, A. Rosova, J. Šoltys, R. Rammula, A. Kasikov, T. Uustare, M. Mičušík, M. Omastova, J. Aarik, K. Fröhlich, "Impact of plasma treatment on electrical properties of TiO₂/RuO₂ based DRAM capacitor", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46 (2013) 385304 (8pp).
18. J. G. Simmons, "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film", *Journal of Applied Physics*, 34(6) (1963) 1793.
19. J. G. Simmons, "Potential Barriers and Emission-Limited Current Flow between Closely Spaced Parallel Metal Electrodes", *Journal of Applied Physics*, 35 (1964) 2472-2481.
20. I. Jõgi „Conduction mechanisms in thin atomic layer deposited films containing TiO₂“, doktoritöö, Tartu Ülikool (2007).
21. J. Aarik, V. Bichevin, I. Jõgi, H. Käämbre, M. Laan, V. Sammelselg, "Fowler-Nordheim tunnelling in Au-TiO₂-Ag film structures", *Central European Journal of Physics*, 2(1) (2004) 147-159.
22. T. Arroval, „Kasvutingimuste ja –aluste mõju TiO₂ aatomkihtsadestumisel“, magistratöö, Tartu Ülikool, (2012).
23. D. L. Allara, P. Zhang, "Characterization of Surfaces, Interfaces, and Thin Films of Organic Materials", *Materials Science and Technology*, (2006) 659- 746.

24. J. Aarik, B. Hudec, K. Hušekova, R. Rammula, A. Kasikov, T. Arroval, T. Uustare, K. Fröhlich, „Atomic layer deposition of high-permittivity TiO₂ dielectrics with low leakage current on RuO₂ in TiCl₄-based processes“, *Semiconductor Science and Technology* 27 (2012) 074007.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Agnes Vask

(sünnikuupäev: 20.06.1991)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Aatomkihtsadestatud alumiiniumtitaanoksiid-kilede elektrilised omadused“,

mille juhendajad on Tõnis Arroval ja Jaan Aarik,

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 26.05.2015